



# (WO/1994/018251) CYCLO-OLEFIN COPOLYMERS WITH LOW FUSION VISCOSITY AND LOW OPTICAL ATTENUATION

Biblio. Data Description Claims National Phase Notices Documents

## Latest published bibliographic data

Publication No.: WO/1994/018251  
Publication Date: 18.08.1994

International Application No. PCT/EP1994/000263  
International Filing Date: 31.01.1994

Int. Class.<sup>8</sup>: C08F 4/659, C08F 4/6592, C08F 210/00, C08F 232/08, D01F 8/06, G02B 1/04.

Applicant: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT BREKNER, Michael-Joachim DECKERS, Hellmuth OSAN, Frank.

Inventor: BREKNER, Michael-Joachim DECKERS, Hellmuth OSAN, Frank.

Priority Data: P 43 04 291.0 12.02.1993 DE

Title: (EN) CYCLO-OLEFIN COPOLYMERS WITH LOW FUSION VISCOSITY AND LOW OPTICAL ATTENUATION  
(FR) COPOLYMERES CYCLO-OLEFINIQUES A FAIBLE VISCOSITE DE FUSION ET A FAIBLE ATTENUATION OPTIQUE

Abstract: (EN) A process for the production of cyclo-olefin copolymers (COC) with a low fusion viscosity by the copolymerisation of 0.1 to 99.9 wt %, in relation to the total quantity of monomers, of at least one monomer in which R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 are the same or different and represent a hydrogen atom or a C1-C8 alkyl radical or aryl radical, where identical radicals may have a different significance in the various formulae, 0 to 99.9 wt %, in relation to the total quantity of monomers, of a cyclo-olefin of formula (V) in which n is a number from 2 to 10, and 0.1 to 99.9 wt %, in relation to the total quantity of monomers, of at least one acyclic 1-olefin of formula (VI) in which R9, R10, R11 and R12 are the same or different and signify a hydrogen atom or a C1-C8 alkyl radical, in solution, in suspension, in the liquid cyclo-olefin monomer or cyclo-olefin monomer mixture or in the gas phase, at a temperature of -78 to 150 °C, at a pressure of 0.5 to 64 bar, in the presence of a catalyst consisting of a metallocene as the transition metal component and an aluminosilane of formula (VII) for the linear type and/or formula (VIII) for the cyclic type. In formulae (VII) and (VIII), R13 is a C1-C6 alkyl group or phenyl or benzyl and n is a whole number from 2 to 50. Polymerisation is conducted in the presence of a catalyst, the transition metal component of which is at least one compound of formula (IX), in which: M1 is titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum; R14 and R15 are the same or different and signify a hydrogen atom, a halogen atom, a C1-C10 alkyl group, a C1-C10 alkoxy group, a C6-C10 aryl group, a C6-C10 aryloxy group, a C2-C10 alkenyl group, a C7-C40 arylalkyl group, a C7-C40 alkylaryl group, or a C8-C40 arylalkenyl group, and m may be one or two depending on the valency of the central atom M1. R18 is =BR19, =AIR19, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO2, =NR19, =CO, =PR19 or =P(O)R19, where R19, R20 and R21 are the same or different and signify a hydrogen atom, a halogen atom, a C1-C10 alkyl group, a C1-C10 fluoroalkyl group, a C6-C10 fluoroaryl group, a C6-C10 aryl group, a C1-C10 alkoxy group, a C2-C10 alkenyl group, a C7-C40 arylalkyl group, a C8-C40 arylalkenyl group or a C7-C40 alkylaryl group, or R19 and R20 or R19 and R21 form a ring with the atoms bonding them, M2 is silicon, germanium or tin, R16 and R17 are different and signify a mono or multi-nuclear hydrocarbon radical which can form a sandwich structure with the central atom M1. The metallocene of formula (IX) exhibits Cs symmetry in relation to the ligands R16 and R17 and to the central atom M1 bonding them.

(FR) L'invention concerne un procédé de production de copolymères cyclo-oléfiniques (CCO) à faible viscosité de fusion, par copolymérisation de 0,1 à 99,9% en poids, par rapport à la quantité globale des monomères, d'au moins un monomère, où R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle C1-C8 ou un reste aryle, les restes identiques des différentes formules pouvant avoir une notation différente, 0 à 99,9% en poids, par rapport à la quantité globale des monomères, d'une cyclo-oléfine de la formule (V) où n vaut un nombre compris entre 2 et 10, et 0,1 à 99,9% en poids, par rapport à la quantité globale des monomères, d'au moins une 1-oléfine acyclique de la formule (VI) où R9, R10, R11 et R12 sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle C1-C8 en solution, en suspension, dans le monomère liquide cyclo-oléfine ou dans le mélange monomère cyclo-oléfine ou dans la phase gazeuse, à une température comprise entre -78 et 150 °C, à une pression comprise entre 0,5 et 64 bar, en présence d'un catalyseur, composé d'un métallocène comme métal de transition et d'un aluminosilane de la formule (VII) pour le type linéaire et/ou de la formule (VIII) pour le type cyclique. Dans les formules (VII) et (VIII), R13 désigne un groupe alkyle C1-C6 ou phényle ou benzyle et n vaut un nombre entier compris entre 2 et 50. La polymérisation s'opère en présence d'un catalyseur dont le métal de transition est au moins un composé de la formule (IX) où M1 désigne titane, zircon, hafnium, vanadium, niobium ou tantale, R14 et R15 sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle C1-C10, un groupe alcoxy C1-C10, un groupe aryle C6-C10, un groupe aryloxy C6-C10, un groupe alcényle C2-C10, un groupe

arylalkyle C7-C40, un groupe alkylaryle C7-C40 ou un groupe arylalcényle C8-C40 et m peut valoir un ou deux, selon la valence de l'atome central M1, R18 désigne =BR19, =AIR19, -Ge, -Sn, -O-, -S-, =SO, =SO2, =NR19, =CO, =PR19 ou =P(O)R19, R19, R20 et R21 étant identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle C1-C10, un groupe fluoroalkyle C1-C10, un groupe fluoroaryle C6-C10, un groupe aryle C6-C10, un groupe alcoxy C1-C10, un groupe alcényle C2-C10, un groupe arylalkyle C7-C40, un groupe arylalcényle C8-C40 ou un groupe alkylaryle C7-C40, ou R19 et R20 ou R19 et R21 forment chacun un composé cyclique avec les atomes qui les lient, M2 désigne silicium, germanium ou étain, R16 et R17 sont différents et désignent un reste hydrocarbure à un seul ou à plusieurs noyau(x), qui peut former avec l'atome central M1 une structure sandwich. Ce procédé se caractérise en ce que le métallocène de la formule (IX) comporte une symétrie Cs par rapport aux ligands R16 et R17 et à l'atome central M1 qui les lie.

**Designated**

**States:** AU, BR, CA, CN, JP, KR, US, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507800

(43) 公表日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 4/72	M E Y	9363-4 J	
32/00	M N V	8619-4 J	
210/00	M J F	7107-4 J	
G 0 2 B 1/04		9219-2 H	
6/00	3 6 6	7036-2 K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-517607  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)1月31日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)8月11日  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP94/00263  
 (87) 国際公開番号 WO94/18251  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)8月18日  
 (31) 優先権主張番号 P4304291.0  
 (32) 優先日 1993年2月12日  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, J P, KR, US

(71) 出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国, フランクフルト・アム・マイン (番地なし)  
 (72) 発明者 ブレクナー, ミヒャエル・ヨアヒム  
 ドイツ連邦共和国デー—60529 フランクフルト・アム・マイン, ガイゼンハイマー・シュトラッセ 90  
 (72) 発明者 デッケルス, ヘルムート  
 ドイツ連邦共和国デー—55218 インゲルハイム, アウトウンシュトラッセ 6  
 (74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融粘度が低く光学的減衰の少ないシクロオレフィンコポリマー

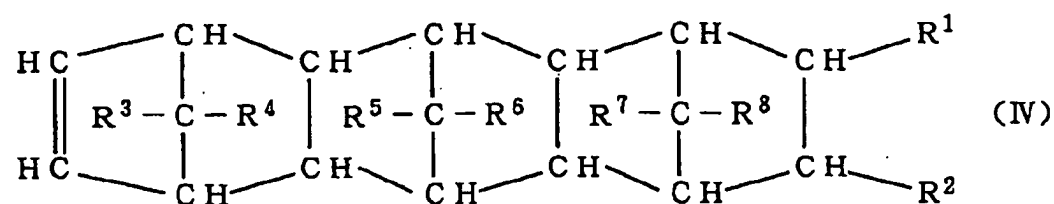
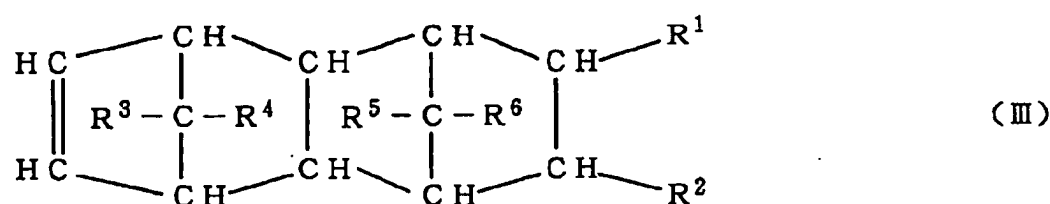
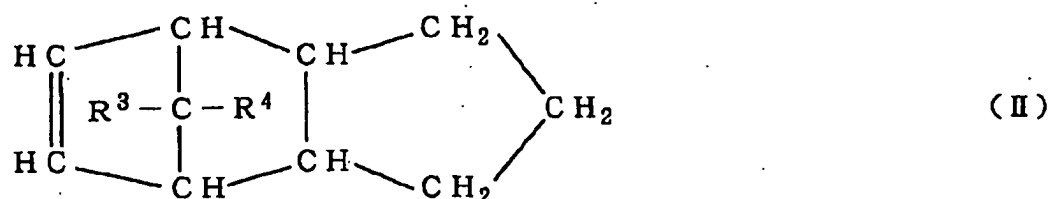
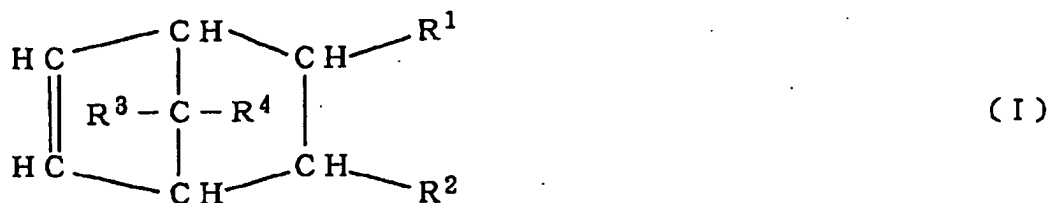
## (57) 【要約】

モノマー総量に対して、0.1ないし99.9重量%の少なくとも1種のモノマー (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は同一かまたは異なり、水素原子またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基もしくはアリール基を表わし、なお、同一の基が別の式では異なる意味を有することができる)、モノマー総量に対して、0ないし99.9重量%の式 (V) のシクロオレフィン (式中、nは2から10までの数である)、およびモノマー総量に対して、0.1ないし99.9重量%の式 (VI) の少なくとも1種の非環式1-オレフィン (式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は同一かまたは異なり、水素原子またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基を表わす) を、溶液中、懸濁液中、液状シクロオレフィンモノマーまたはシクロオレフィンモノマー混合物中、または気相中において、-78ないし150℃の温度および0.5ないし64バールの圧力下で、遷移金属成分としてメタロセンならびに線状タイプの場合には式 (VII) および/または環状タイプの場合には式 (VIII) のアルミノオキサンより成る触媒の存在下で共重合させることによる低溶融粘度のシクロオレフ

インコポリマー (COC) の製造法。式 (VII) および (VIII) において、R<sup>13</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基またはフェニルまたはベンジルであり、nは2から50までの整数である。重合は、触媒の遷移金属成分が式 (IX) (式中、M<sup>1</sup>はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルで、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリールオキシ基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アリールアルキル基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリール基またはC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリールアルケニル基を表わし、かつmは中心金属M<sup>1</sup>の原子価によって1または2であることができる) の少なくとも1種の化合物である触媒の存在下で行われる。R<sup>16</sup>は=BR<sup>10</sup>、=AI R<sup>10</sup>、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO<sub>2</sub>、=NR<sup>10</sup>、=CO、=PR<sup>10</sup>、または=P(O) R<sup>10</sup>であり、式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>フルオロアリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>

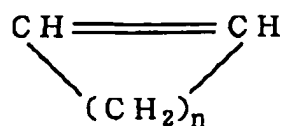
## 【特許請求の範囲】

1. モノマー総量に対して、0.1ないし99.9重量%の式I、II、IIIまたはIV



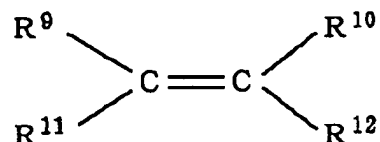
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は同一かまたは異なり、水素原子または $\text{C}_1$ — $\text{C}_8$ アルキル基もしくはアリール基であり、なお別の式の同一の基は異なる意味を有することができる)の少なくとも1種のモノマー、

モノマー総量に対して、0ないし99.9重量%の式V



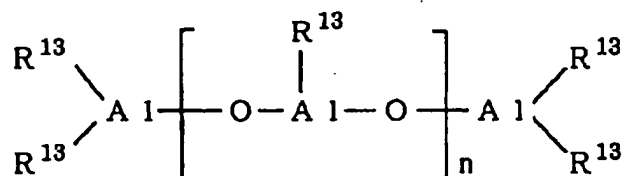
(V)

(式中、 $n$ は2から10までの数である)のシクロオレフィン、およびモノマー総量に対して、0.1ないし99.9重量%の式VI



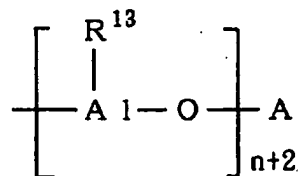
(VI)

(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  は同一かまたは異なり、水素原子または $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$ アルキル基である)の少なくとも1種の非環式1-オレフィンを、溶液中、懸濁液中、液状シクロオレフィンモノマーまたはシクロオレフィンモノマー混合物中、または気相中において、 $-78$ ないし $150^\circ\text{C}$ の温度および $0.5$ ないし $64$ バールの圧力で、遷移金属成分としてメタロセン、ならびに線状タイプの場合には式VII



(VII)

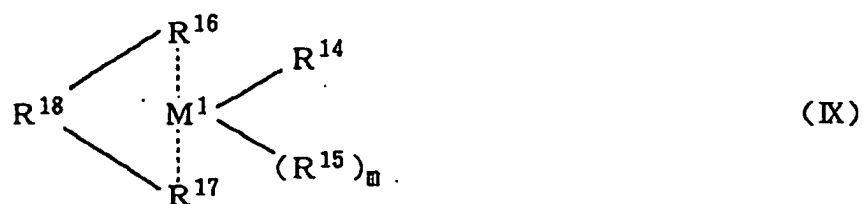
および/または環状タイプの場合には、式VIII



(VIII)

(式VIIIおよびVIIIにおいて、 $\text{R}^{13}$  は $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$ アルキル基またはフェニルまたは

ベンジルで、 $n$ は2から50までの整数である)のアルミノオキサンを含む触媒の存在下で共重合させることにより低溶融粘度のシクロオレフィンコポリマー(COC)を調製する方法であって、重合を触媒の遷移金属成分が式IX



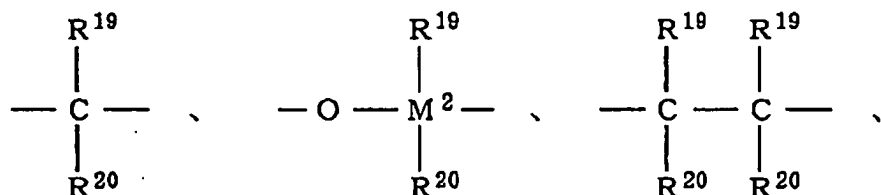
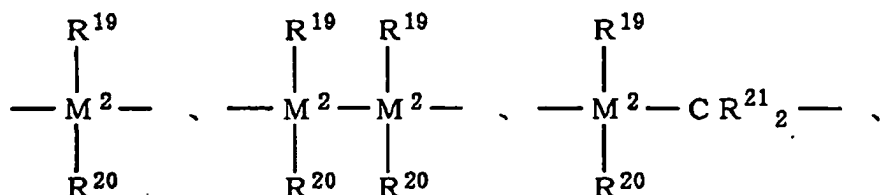
(式中、

$M^1$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、

$R^{14}$  および  $R^{15}$  は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1-C_{10}$  アルキル基、 $C_1-C_{10}$  アルコキシ基、 $C_6-C_{10}$  アリール基、 $C_6-C_{10}$  アリールオキシ基、 $C_2-C_{10}$  アルケニル基、 $C_7-C_{40}$  アリールアルキル基、 $C_7-C_{40}$  アルキルアリール基または  $C_8-C_{40}$  アリールアルケニル基であり、かつ

$m$  は中心原子  $M^1$  の原子価によって、1 または 2 であることができ

$R^{18}$  は



$=BR^{19}$ 、 $=AlR^{19}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$ 、または  $=P(O)R^{19}$  であり、

式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  および  $R^{21}$  は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1-C_{10}$  アルキル基、 $C_1-C_{10}$  フルオロアルキル基、 $C_6-C_{10}$  フルオロアリール基、 $C_6-C_{10}$  アリール基、 $C_1-C_{10}$  アルコキシ基、 $C_2-C_{10}$  アルケニル基、 $C_7-C_{40}$  アリールアルキル基、 $C_8-C_{40}$  アリールアルケニル基もしくは  $C$

1-C<sub>40</sub> アルキルアリール基であるか、またはR<sup>19</sup> およびR<sup>20</sup> もしくはR<sup>19</sup> およびR<sup>21</sup> はそれぞれそれらを結びつける原子と環を形成し、

M<sup>2</sup> はケイ素、ゲルマニウムまたはスズであり、

R<sup>16</sup> およびR<sup>17</sup> はそれぞれ異なり、中心原子M<sup>1</sup> とサンドウィッチ構造を形成することができる単環式または多環式炭化水素基である)

の少なくとも1種の化合物である触媒の存在下で行い、さらに、式IXのメタロセンが配位子R<sup>16</sup> およびR<sup>17</sup> ならびにそれらを結びつける中心原子M<sup>1</sup> に関してC<sub>s</sub> 対称を有することを特徴とする方法。

2. 共重合が完了したら、コポリマーを、物質の光学的減衰が0.1ないし5 dB/m、好ましくは0.2ないし2 dB/m、とくに好ましくは0.3ないし1.5 dB/mとなる処理にかけることを特徴とする請求項1の方法。

3. 使用する触媒が式XI (式中、R<sup>16</sup> はフルオレニルおよびR<sup>17</sup> はシクロペンタジエニルである) のメタロセンであることを特徴とする請求項1の方法。

4. 使用するメタロセンがジフェニルメチレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、好ましくはイソプロピレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドであることを特徴とする請求項3の方法。

5. 使用する1-オレフィンがエチレンであることを特徴とする請求項1の方法。

6. 使用する1-オレフィンがエチレンであり、使用する多環式オレフィンがノルボルネンであることを特徴とする請求項1の方法。

7. 精製プロセスの第1工程において、反応混合物を濾過助剤と反応混合物中の有機金属化合物を沈澱させる物質とで懸濁させ、第2工程で、ヘテロ成分を濾別し、さらに第3工程で沈澱剤によりCOC濾液から精製COCを沈澱さ

せるかまたはCOC濾液中の溶媒を蒸発除去することを特徴とする請求項2の方法。

8. 請求項2の方法で調製したシクロオレフィンコポリマー (COC)。

9. 請求項8のCOCを用いて、薄膜形および円筒形の光学的導波管をつくる

方法。

10. 光透過コアまたは光透過層および光透過媒質の屈折率よりも屈折率が小さい透明ポリマーのクラッド層を含む光学的導波管において、光透過コアもしくは光透過層および／またはクラッド層が請求項8のCOCを含むことを特徴とする光学的導波管。

11. クラッド層が、1.34ないし1.47の屈折率（589nmにおける）を有する熱可塑性ポリマーを含むことを特徴とする請求項10の光学的導波管。

12. クラッド層が、4-メチルペンテンおよび他のオレフィンのポリマーまたはコポリマー、他のコモノマー、たとえばヘキサフルオロプロペンおよび／またはテトラフルオロエチレンを添加するかまたは無添加のエチレンとフッ化ビニリデンとのコポリマー、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンおよびフッ化ビニリデン（必要があればエチレンも添加する）コポリマー、メチルメタクリレートと、たとえばテトラフルオロ-n-プロピルメタクリレートのようなフッ素化または部分フッ素化アルコールのメタクリレートとのコポリマーを含むことを特徴とする請求項10の光学的導波管。

13. ポリマー総重量に対して、0.1重量%未満の部分結晶性エチレンポリマーを重合中に生成することを特徴とする請求項1で調製したシクロオレフィンコポリマー。



## 【発明の詳細な説明】

溶融粘度が低く光学的減衰の少ないシクロオレフィンコポリマー

この発明は溶融粘度が低く光学的減衰の少ない熱可塑性シクロオレフィンコポリマー（COC）、その製造法および光学的導波管（光ファイバー）としてのその使用に関する。

光学的導波管は光の伝播、たとえば照明または信号送信のために用いられる。光学的導波管は、一般に、円筒形の光透過コアを、屈折率がさらに小さく同様に透明な物質のクラッド層で包囲したものより成る。薄膜形光学的導波管は、たとえば3つの透明な層より成り、その中2つの外層は中心層よりも屈折率が小さい。光の伝播は界面における全反射によって行われる。使用可能な透明物質はガラスまたは（有機もしくは無機の）ポリマーである。

光学的導波管としてもっとも広く用いられているポリマーであるポリメチルメタクリレート（PMMA）はガラス転移点が約106℃という低い温度のために、約8.5℃までの温度でしか使用し得ない。たとえばポリカーボネートまたは芳香族ポリエステルのようなガラス転移点の高い他の公知の透明熱可塑性樹脂は分子内に芳香族単位を含んでいる。この芳香族単位が波長の短いスペクトル領域における光の吸収の増大をもたらす。該ポリマーの光学的導波管のための使用はA. TanakaらのS P I E、Vol. 840（1987）に実例を挙げて記載されている。

熱変形抵抗性はポリメタクリレートの反応によって改善することができる。一例を挙げればポリメチルメタクリレートのポリメタクリルイミドへのポリマー類似転化である。ポリ（メタ）アクリレートと無水メタクリル酸またはメタクリロニトリルのようなモノマーとの共重合も無変性PMMAよりも耐熱性のすぐれたポリマーを生成する。ガラス転移点の高い透明ポリマーへ至る別の径路は（ペル）ハロゲン化もしくは多環式脂肪族アルコールの（メタ）アクリレートまたは置換フェノールの利用である。後者は、芳香族単位があるために、同様に波長の短いスペクトル領域における光の吸収が大きい。前者の化合物

はガラス転移点の高い透明ポリマーをもたらすけれども、本質的な脆性のために

、たとえば光ファイバーへの加工は困難ないしは不可能である。

前記のような物質はすべて、極性のために、吸湿性がある。高温では、ポリマー中の水分が好ましくない分解反応を生じて、実際の使用価値を低下させることがある。

しかし、熱可塑性COCは低吸水率を示し、その上熱変形抵抗性も大きい。あらゆる種類の二重結合のような発色団を全く欠くことは、該ポリマーが、光学的用途にとくに適しているように思われるということになる。光伝播分野にもこれらのプラスチックを使用できるはずである（EP-A 0 355 682およびEP-A 0 485 893）。

COCは、特定のチーグラ触媒を用い、通常助触媒としてアルキルアルミニウムまたはアルキルアルミニウムクロリドを使用して調製することができる（EP-A 0 355 682）。しかし、これらの化合物は、前記調製プロセス中に加水分解して、濾過の困難な極めて細かいゼラチン状の化合物を生じる。アルキルアルミニウムクロリドを用いる場合には、調製中に、これも分離するのが難しい塩酸またはその塩類のような塩素含有化合物を生成する。調製に塩酸を使用する場合にも（EP-A 0 355 682及びEP-A 0 485 893）、同様の問題が生じる。とくに、このようにして調製したCOCを加工する場合には、褐色の着色が見られる。さらに、エチレン含有シクロオレフィンコポリマーの調製時の公知の問題は副生物としての部分結晶性エチレンポリマーの生成である。たとえばEP-AU 447 072は、バナジウム触媒により調製したシクロオレフィンコポリマー（EP-A 0 156 464参照）を、いかにして、複雑な多段濾過によって、部分結晶性エチレン重合のない状態にすることができるかを述べている。EP 404 870に記載されているメタロセン触媒も我々の詳細な研究が示しているように、イソプロピレン（9-フルオレニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドおよびジフェニルカルビル（9-フルオレニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを除き、シクロオレフィンコポリマーの副生物として、部分結晶性エチレンポリマーを生成する。しかし、部分結晶エチルポリマーの含

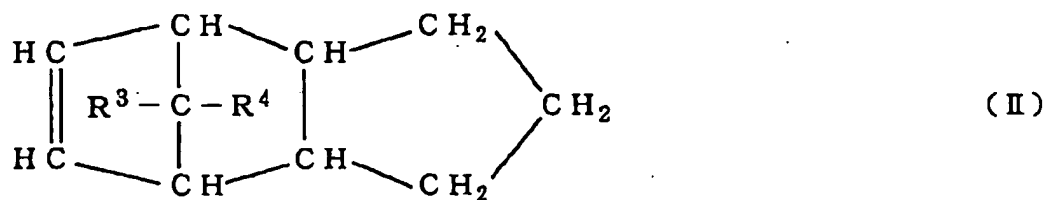
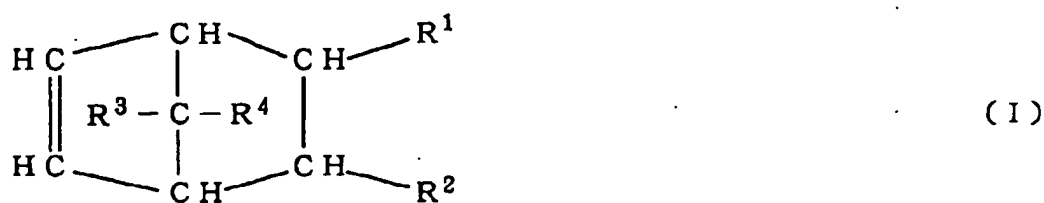
有量が増すほど、物質の光学的減衰は大きくなる。

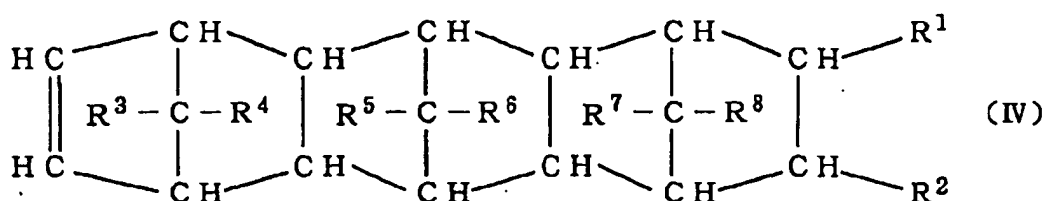
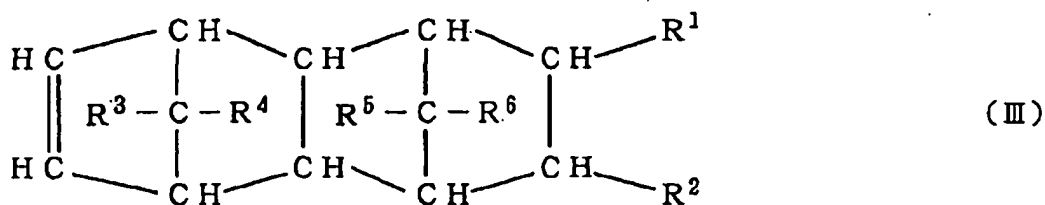
すぐれた透明性に加えて、ポリマーの光ファイバーまたは光学的導波管をつくるのにポリマーを用いる場合の別の重要な要件は、加工条件を向上させるための低熔融粘度である。

この発明の目的は、従来技術と比べてすぐれた熔融粘度、少ない光学的減衰、高いガラス転移点、および低い吸水率を特徴とするCOCの製造法を開発することにあった。別の目的はコア物質が該COCを含む光学的導波管をつくることにあった。

少なくとも1種のメタロセン触媒および少なくとも1種の助触媒を含む触媒系を用いる低級アルファオレフィン、環状オレフィンおよび多環式オレフィンの共重合が、ある対称形のメタロセン触媒を使用するならば、低熔融粘度のCOCの調製を可能にすることが見出された。共重合後に生成した反応混合物に特定の処理プロセスを行うと、精製COCおよび屈折率が該COCよりも小さい透明ポリマーから、0.1-5 dB/km、好ましくは0.2-2 dB/km、とりわけ好ましくは、0.3-1.5 dB/kmのように光学的減衰の少ない光学的導波管をつくることができる。

したがって、この発明は、モノマー総量に対して0.1ないし99.9重量%の式I、II、IIIまたはIV



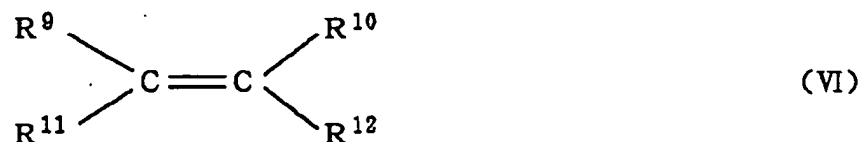


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は同一かまたは異なり、水素原子または  $\text{C}_1 - \text{C}_8$  アルキル基または  $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$  アリール基であって、別の式の中の同一基は異なる意味を有することができる) の少なくとも1種のモノマー

モノマー総量に対して、0ないし99.9重量%の式V



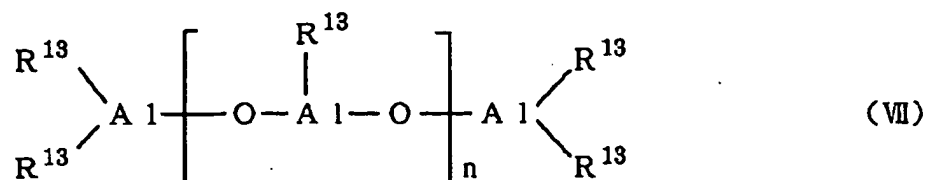
(式中、 $n$ は2から10までの数) のシクロオレフィン、およびモノマー総量に対して、0.1ないし99.9重量%の式VI



(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  は同一かまたは異なり、水素原子または  $\text{C}_1 - \text{C}_8$  アルキル基または  $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$  アリール基である) の少なくとも1種

の非環式1-オレフィンを溶液中、懸濁液中、液状シクロオレフィンモノマーまたはシクロオレフィンモノマー混合物中、または気相中において、 $-78$ ないし

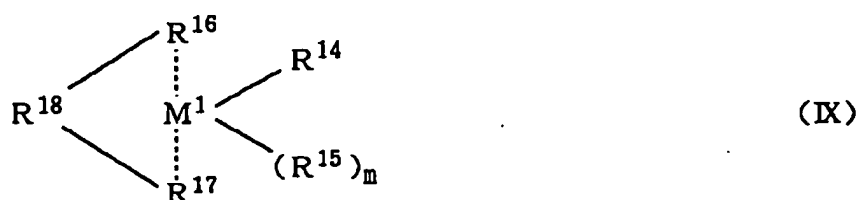
150℃の温度および0.5ないし64バールの圧力で、遷移金属成分としてメタロセン、ならびに線状タイプの場合には式VII



および/または環状タイプの場合には、式VIII



(式VIIおよびVIIIにおいて、 $\text{R}^{13}$ は $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル基またはフェニルまたはベンジル、 $n$ は2から50までの整数)のアルミノオキサンを含む触媒の存在下で共重合させることにより低溶融粘度のシクロオレフィンコポリマー(COC)を調製する方法であって、重合を触媒中の遷移金属成分が式IX



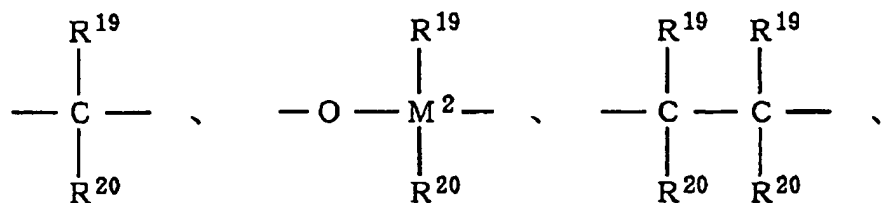
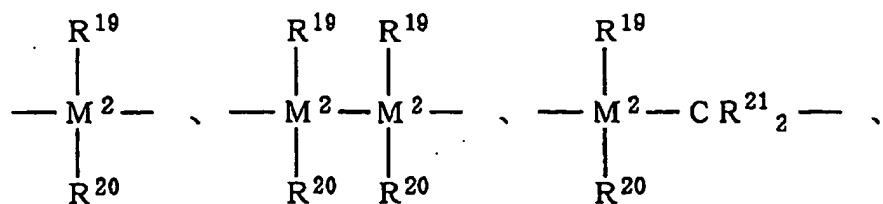
(式中、

$\text{M}^1$ はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、

$\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ アリール基、 $\text{C}_6 -$

$\text{C}_{10}$ アリールオキシ基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$ アルキルアリール基または $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$ アリールアルケニル基であり、 $m$ は中心原子 $\text{M}^1$ の原子価によって1または2であることができ

$\text{R}^{18}$ は



$=BR^{19}$ 、 $AlR^{19}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$ 、または $=P(O)R^{19}$ であり、式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ および $R^{21}$

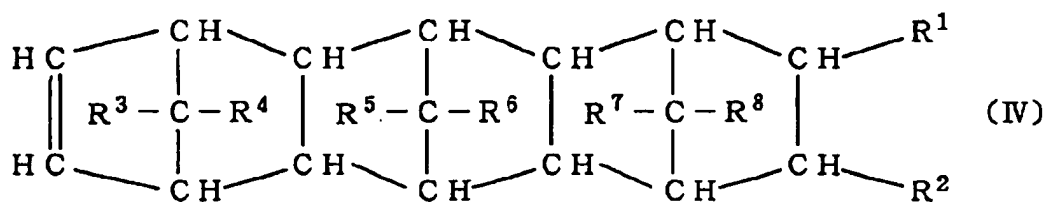
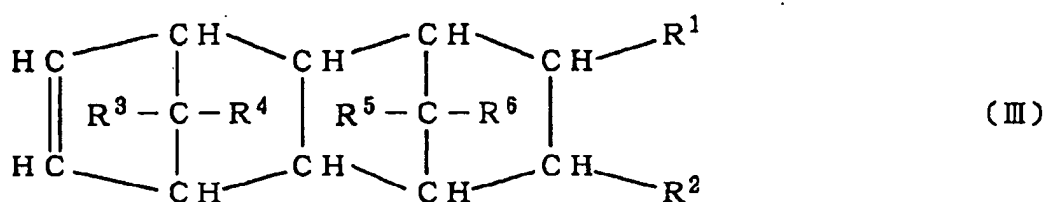
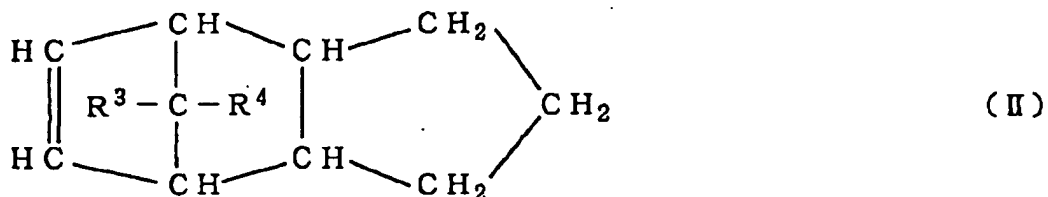
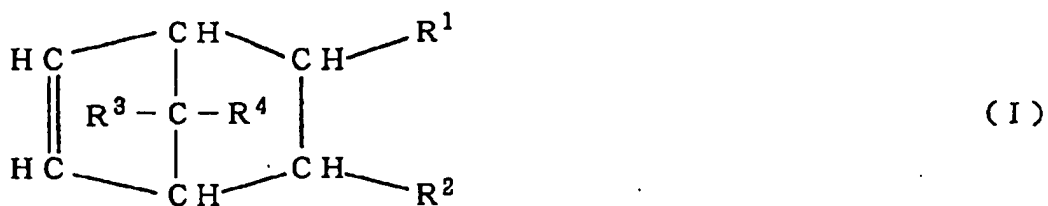
は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1-C_{10}$  アルキル基、 $C_1-C_{10}$  フルオロアルキル基、 $C_6-C_{10}$  フルオロアリール基、 $C_6-C_{10}$  アリール基、 $C_1-C_{10}$  アルコキシ基、 $C_2-C_{10}$  アルケニル基、 $C_7-C_{40}$  アリールアルキル基、 $C_8-C_{40}$  アリールアルケニル基もしくは $C_7-C_{40}$  アルキルアリール基であるか、または $R^{19}$  および $R^{20}$  もしくは $R^{19}$  および $R^{21}$  は、それぞれそれらを結びつける原子と環を形成し、

$M^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズであり、

$R^{16}$  および $R^{17}$  はそれぞれ異なり、中心原子 $M^1$  とサンドウィッチ構造を形成することができる単環式または多環式炭化水素基である)

の少なくとも1種の化合物である触媒の存在下で行い、さらに、式IXのメタロセンが配位子 $R^{16}$  および $R^{17}$  ならびにそれらを結びつける中心原子 $M^1$  に関してCs対称性であることを特徴とするCOC調製法に関する。重合に際しては、

式I、II、IIIまたはIVの少なくとも1種の多環式オレフィン、好ましくは式IまたはIIIのシクロオレフィン



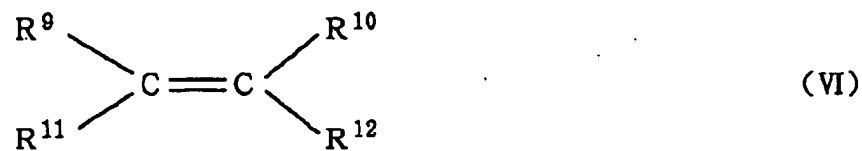
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は同一かまたは異なり、水素原子または $\text{C}_1$ — $\text{C}_8$ アルキル基または $\text{C}_1$ — $\text{C}_{18}$ アリール基であり、なお別の式の同一基は異なる意味を有することができる)を重合させる。

また、式V



(式中、 $n$ は2から10までの数)の単環式オレフィンを用いることもできる。

別のモノマーは式VI



(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  は同一かまたは異なり、水素原子または $\text{C}_1$ — $\text{C}_8$ アルキル基〔二重結合を含むこともできる〕または $\text{C}_6$ — $\text{C}_{16}$ アリール基である)の非環式1-オレフィンである。エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテンまたはスチレンが好ましい。とくにエテンが好ましい。さらにジエンを用いることもできる。

とくに、式IおよびIIの多環式オレフィンのコポリマーを調製する。

多環式オレフィン (I ないし IV) は 0.1 ないし 99.9 重量%の量を使用し、単環式オレフィン (V) は 0.1 ないし 99.9 重量%の量を使用し、非環式1-オレフィン (VI) は 0.1 ないし 99.9 重量%の量を使用する。いずれもモノマー総量に対する値である。

モノマーは次の比率で包含するのが好ましい。

a) 該当するポリマー中の多環式オレフィン (I ないし IV) 対1-オレフィン (VI) のモル比が 1 : 99 ないし 99 : 1、好ましくは 20 : 80 ないし 80 : 20 である。

b) 多環式オレフィン (I ないし IV) および単環式オレフィン (V) を含むポリマーでは、多環式オレフィン対単環式オレフィンのモル比が 10 : 90 ないし 90 : 10 である。

c) 多環式オレフィン (I ないし IV)、単環式オレフィン (V) および1-オ

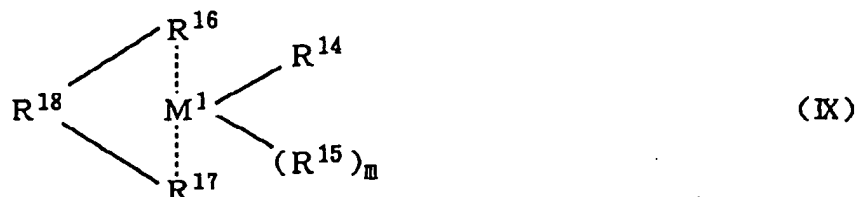
レフィン (VI) を含むポリマーでは、多環式オレフィン対単環式オレフィン対1-オレフィンのモル比が 93 : 5 : 2 ないし 5 : 93 : 2 ないし 5 : 5 : 90、すなわちモル比は、頂点がモル比 93 : 5 : 2、5 : 93 : 2 および 5 : 5 : 90 で定められる混合物三角形の中にある。

d) a)、b) および c) において、多環式オレフィン、単環式オレフィンおよ



び1-オレフィンとは特定種類の2種以上のオレフィン混合物を意味するとも解される。

重合に用いられる触媒は、アルミノオキサンおよび式IX



の少なくとも1種のメタロセンを含んでいる。

式IX中で、 $\text{M}^1$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタルを含む群から選ばれる金属であって、ジルコニウムおよびハフニウムが好ましい。

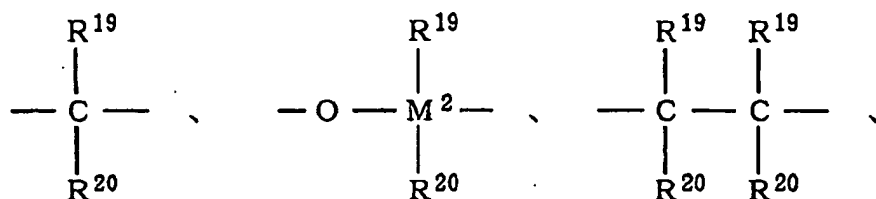
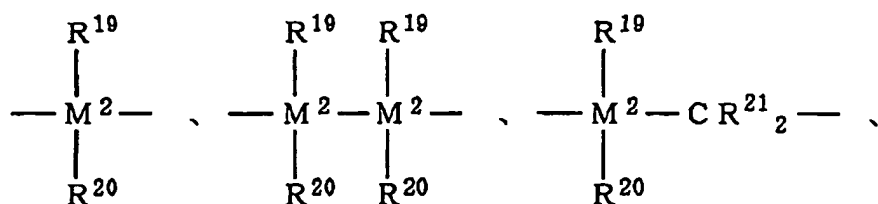
$\text{R}^{14}$  および  $\text{R}^{15}$  は同一かまたは異なり、水素原子、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  -、好ましくは  $\text{C}_1-\text{C}_3$  アルキル基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  -、好ましくは  $\text{C}_1-\text{C}_3$  アルコキシ基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$  、好ましくは  $\text{C}_6-\text{C}_8$  アリール基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$  -、好ましくは  $\text{C}_6-\text{C}_8$  アリールオキシ基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$  -、好ましくは  $\text{C}_2-\text{C}_4$  アルケニル基、 $\text{C}_7-\text{C}_{40}$  、好ましくは  $\text{C}_7-\text{C}_{10}$  アリールアルキル基、 $\text{C}_7-\text{C}_{40}$  -、好ましくは  $\text{C}_7-\text{C}_{12}$  アルキルアリール基、 $\text{C}_8-\text{C}_{40}$  -、好ましくは  $\text{C}_8-\text{C}_{12}$  アリールアルケニル基またはハロゲン原子、好ましくは塩素である。

$\text{R}^{16}$  および  $\text{R}^{17}$  はそれぞれ異なり、中心原子  $\text{M}^1$  とサンドウィッチ構造を形成することができる単環式または多環式炭化水素基である。

式IXのメタロセンは、配位子  $\text{R}^{16}$  および  $\text{R}^{17}$  ならびにこれらを結びつける中心原子  $\text{M}^1$  に関して  $\text{C}_s$  対称性がある。

$\text{R}^{16}$  はフルオレニルが好ましく、 $\text{R}^{17}$  はシクロペンタジエニルが好ましい。

$\text{R}^{18}$  は基  $\text{R}^{16}$  および  $\text{R}^{17}$  を結びつける単員または多員橋であって、



$=BR^{19}$ 、 $=AIR^{19}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$  または  $-P(O)R^{19}$  であり、前記式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  および  $R^{21}$  は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素、 $C_1-C_{10}$ 、好ましくは  $C_1-C_3$  アルキル基、とくにメチル基、 $C_1-C_{10}$  フルオロアルキル基、好ましくは  $CF_3$  基、 $C_6-C_{10}$  フルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、 $C_6-C_{10}$ 、好ましくは  $C_6-C_8$  アリール基、 $C_1-C_{10}$ 、好ましくは  $C_1-C_4$  アルコキシ基、とくにメトキシ基、 $C_2-C_{10}$ 、好ましくは  $C_2-C_4$  アルケニル基、 $C_7-C_{40}$ 、好ましくは  $C_7-C_{10}$  アリールアルキル基、 $C_8-C_{40}$ 、好ましくは  $C_8-C_{12}$  アリールアルケニル基、もしくは  $C_7-C_{40}$ 、好ましくは  $C_7-C_{12}$  アルキルアリール基であるか、または  $R^{19}$  および  $R^{20}$  もしくは  $R^{19}$  および  $R^{21}$  はそれぞれそれらを結びつける原子とともに環を形成する。

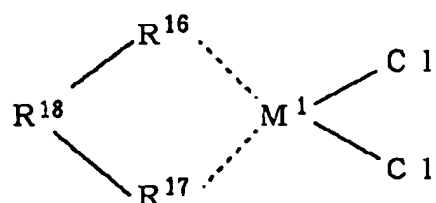
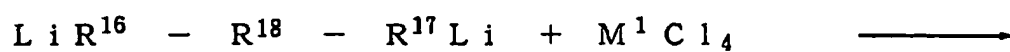
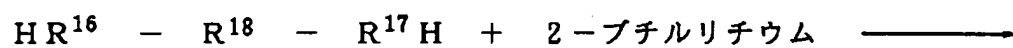
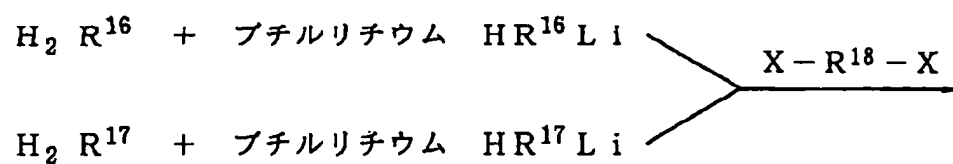
$M^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズで、ケイ素またはゲルマニウムが好ましい。

$R^{18}$  は  $=CR^{19}R^{20}$ 、 $=SiR^{19}R^{20}$ 、 $=GeR^{19}R^{20}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{19}$  または  $=P(O)R^{19}$  が好ましい。

メタロセンは次の反応機構によって調製することができる。

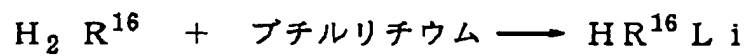
(17)

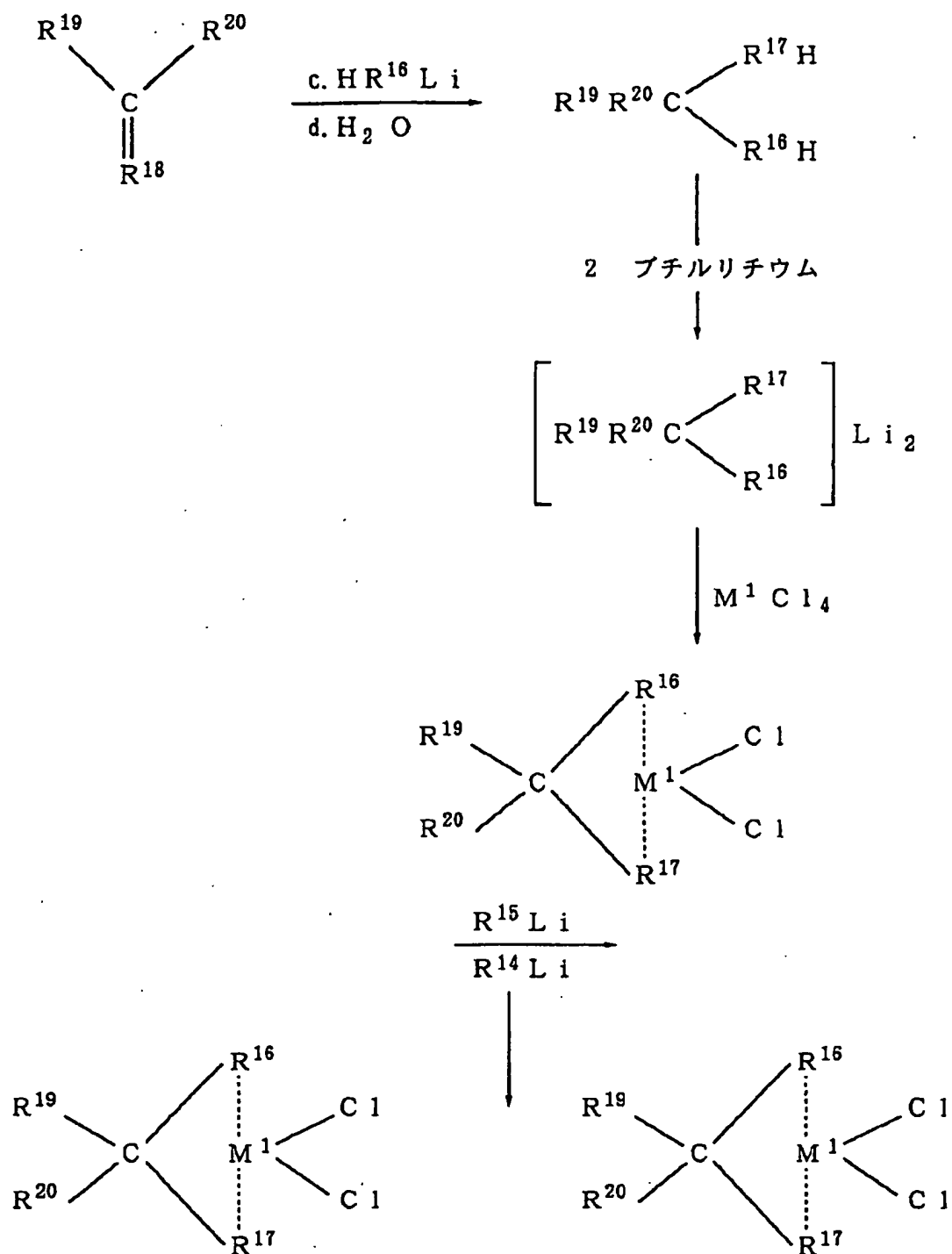
特表平8-507800



(IX)

または





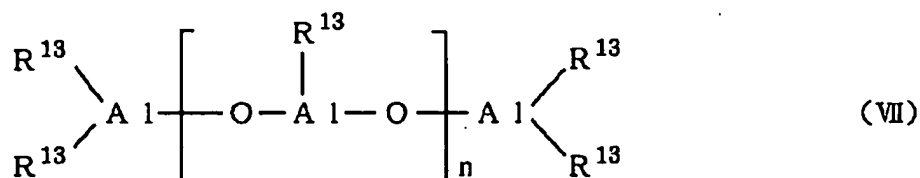
上記反応機構は、もちろん  $R^{16} = R^{17}$  および/または  $R^{19} = R^{20}$  および/または  $R^{14} = R^{15}$  の場合にもあてはまる。

好ましいメタロセンは、ジフェニルメチレン（9-フルオレニル）（シクロペ

ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、メチルフェニルカルビル (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドまたはこれらの混合物である。

とくに好ましいのはイソプロピレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドまたはこの混合物である。

助触媒は、線状タイプの場合には式VII



および/または環状タイプの場合には、式VIII



のアルミノオキサンである。これらの式中、 $R^{13}$  は $C_1 - C_6$ アルキル基、好ましくはメチル、エチル、イソブチル、ブチル、もしくはネオペンチル、またはフェニルまたはベンジルである。とくに好ましいのはメチルである。 $n$ は2から50までの整数で、5から40までが好ましい。しかし、アルミノオキサンの正確な構造は不明である。

アルミノオキサンは種々の方法で調製することができる。

その1つの方法では、微粉状硫酸銅五水和物をトルエン中にスラリー化し、約-20℃の不活性ガス雰囲気ガラスフラスコ中で、Al4原子に対して

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  約1モルが利用できるだけのトリアルキルアルミニウムを添加する。アルカンの脱離に伴う緩慢な加水分解後に、反応混合物を室温下に24ないし48時間放置する。その間、温度が30℃を超えないように冷却が必要となろう。次に、濾過により、トルエンに溶解したアルミノオキサンを硫酸銅から

分離して、溶液を真空蒸発させる。この調製法は、トリアルキルアルミニウムの脱離によって低分子量アルミノオキサンを高分子量オリゴマーにする縮合を伴うと思われる。

不活性脂肪族または芳香族溶剤、好ましくはヘプタンまたはトルエンに溶解したトリアルキルアルミニウム、好ましくはトリメチルアルミニウムを、結晶水を含むアルミニウム塩、好ましくは硫酸アルミニウムと、 $-20$ ないし $100$ ℃の温度で反応させる場合には、さらにまたアルミノオキサンが得られる。この反応において、使用する溶剤とアルキルアルミニウムとの容量比は $1:1$ ないし $50:1$ 、好ましくは $5:1$ で、アルカンの脱離によってモニターされうる反応時間は $1$ ないし $200$ 時間、好ましくは $10$ ないし $40$ 時間である。

結晶水を含むアルミニウム塩類は、特定の結晶水含量の多いアルミニウム塩類である。とくに好ましいのは硫酸アルミニウム水和物、とりわけ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ および $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ である。

アルミノオキサン調製法の別の形は、重合反応器内で、懸濁媒質、好ましくは液状モノマー、ヘプタンまたはトルエン中に、トリアルキルアルミニウムを溶解させた後、該アルミニウム化合物を水と反応させることである。

前記のアルミノオキサン調製法以外に、使用できる他の方法がある。調製法に関係なく、アルミノオキサン溶液はすべて同様に、種々の量の未反応トリアルキルアルミニウムを遊離状態かまたは付加物として含んでいる。まだ正確に説明されておらず、また使用するメタロセン化合物によって変化する触媒活性にこの含有量が影響を与える。

重合反応に用いる前に、式IIおよび/またはIIIのアルミノオキサンによってメタロセンを予備活性化することができる。これによって重合活性は著しく増大する。

この遷移金属化合物の予備活性化は溶液中で行われる。この場合に、メタロセンをアルミノオキサンの不活性炭化水素溶液に溶解するのが好ましい。適当な不活性炭化水素は脂肪族または芳香族炭化水素である。トルエンが好ましい。

溶液中のアルミノオキシサンの濃度は1重量%から飽和限度までの範囲内、好ましくは5ないし30重量%である。いずれの場合も溶液全量に対する値である。メタロセンは同じ濃度で使用する事ができるが、アルミノオキサン1モルに対して $10^{-4}$ ないし1モルの量で用いるのが好ましい。予備活性化時間は5分ないし60時間、好ましくは5ないし60分である。反応温度は $-78$ ないし $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20$ ないし $100^{\circ}\text{C}$ である。

極めて長時間の予備活性化が可能であるが、常態では活性を増大することも低下させることもないけれども、貯蔵するには適切であろう。

重合は、チーグラー低圧法で常用される不活性溶媒、たとえば脂肪族または脂環式炭化水素中で行われ、該溶媒の例を挙げればブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンである。さらに、酸素、硫黄化合物および水分を入念に除去したガソリンまたは水素化ディーゼル油留分を使用することができる。トルエン、デカリンおよびキシレンを用いることも可能である。

最後に、重合するモノマーは、溶媒または懸濁媒質として使用することもできる。ノルボルネンの場合には、このようなバルク重合を $45^{\circ}\text{C}$ を上回る温度で行う。ポリマーの分子量は公知の方法で調節することができ、このためには水素を用いるのが好ましい。

重合は、公知のように、 $-78$ ないし $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20$ ないし $100^{\circ}\text{C}$ の温度において、溶液中、懸濁液中、液状シクロオレフィンモノマーまたはシクロオレフィンモノマー混合物中または気相中において、連続式またはバッチ式の1段法以上の工程で行われる。圧力は $0.5$ ないし $64$ バールで、ガス状オレフィンによるか、または不活性ガスをを用いて与えられる。

連続式で多段工程がとくに有利であるのは、反応混合物とともに残留モノマ

ーとして供給される多環式オレフィンの効率的な使用が可能になるからである。

ここでは、遷移金属を基準として、反応器容積 $1\text{ dm}^3$ 当り $10^{-3}$ ないし $10^{-7}$ モル、好ましくは $10^{-5}$ ないし $10^{-6}$ モルの遷移金属濃度のメタロセン化合物を使用する。アルミノオキサンは、アルミニウム含量を基準にして、反応器容積

$1 \text{ dm}^3$  当り  $10^{-4}$  ないし  $10^{-1}$  モル、好ましくは  $10^{-4}$  ないし  $2 \cdot 10^{-2}$  モルの濃度で使用する。しかし、原則的には、種々のメタロセンの重合特性を用いるために、さらに高濃度も可能である。

コポリマーを調製する際には、使用する多環式オレフィンと1-オレフィンとのモル比を広範囲に変えることができる。使用する重合温度、触媒成分の濃度およびモル比の選択によって、モノマーの添加率を事実上望むままに制御することができる。ノルボルネンの場合には、40モル%を上回る添加率が得られる。

得られるコポリマーの平均分子量は、公知のように、触媒濃度かまたは温度を変動させることによって変えることができる。

コポリマーの多分散性  $M_w/M_n$  は極めて小さく、1.9ないし3.5という値である。これは押出にとくに適するポリマーの特性水準となる。

多環式オレフィンと非環式オレフィン、とくにプロピレンとの共重合は粘度指数が  $20 \text{ cm}^3/\text{g}$  を上回るポリマーを生成する。ノルボルネンと非環式オレフィン、とくにエチレンとのコポリマーはガラス転移点が  $100^\circ\text{C}$  を超える。

光学的減衰が、 $0.1 - 5 \text{ dB/m}$  のように少ないCOCをつくるために、反応混合物を精製工程にかける。精製は、第1工程で、反応混合物を濾過助剤と反応混合物中の有機金属化合物を沈澱させる物質とで懸濁させ、第2工程で異質成分を濾別し、さらに第3工程で沈殿剤を用いてCOC濾液から精製COCを沈殿させるかまたはCOC濾液の溶媒を蒸発し去る方法で行うのが好ましい。

第3工程において、たとえばフラッシュチャンバー、薄膜蒸発器、List配合機（英国、List社）、ベント式押出機またはDiskpack（U S A, Farrel社）による蒸発のような蒸発方法を用いることができる。

反応混合物中の有機金属化合物を沈澱させる物質は、極性化合物、たとえば水、エチレングリコール、グリセロールおよび酢酸が好ましい。懸濁媒質は炭

化水素が好ましい。とくに適当な濾過助剤は、けいそう土、たとえばCelite 545（ハンブルク、LuV社）、パーライト、たとえばCelite Perlite J-100（LuV）、変性セルロース、たとえばDiacel（LuV）であり、多孔質カーボンおよび吸収性アスベスト繊維も適切である。



濾過助剤を使用することによって十分な厚さの濾過を行うことができる。連続式またはバッチ式濾過法を用いることができる。濾過は、加圧濾過または遠心分離のように行うことができる。濾過は、加圧濾過、たとえば不織布物質を通す濾過によるか、またはスキマー遠心分離によって行うのが好ましい。また他の通常の濾過方法を用いることもできる。濾過したCOC溶液は、濾過作用をさらに強めるために、連続式またはバッチ式で、同一フィルターに何度も送入することができる。適当な沈澱剤は、アセトン、イソプロパノールまたはメタノールである。

光学的導波管をつくるには、得られたポリマー、すなわち前記の精製工程にかけ、さらに乾燥したポリマーをラム押出機またはスクリー押出機を用いて溶融し、ダイから押出す。第2ポリマーのクラッド層は、同時押出かまたは溶液からのコーティングによって、得られたフィラメントに適用する。ただし第2ポリマーの屈折率はコア物質の屈折率よりも小さい。適当なクラッド物質は4-メチルペンテン、とりわけ、オレフィンのポリマーおよびコポリマー、たとえばヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレンのような他のコモノマーを添加するかまたは無添加のエチレンとフッ化ビニリデンとのコポリマー、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンおよびフッ化ビニリデンのターポリマー（必要があればエチレンも添加）、メチルメタクリレートと（部分）フッ素化アルコールのメタクリレート、たとえばテトラフルオロ $n$ -プロピルメタクリレートとのコポリマーである。

薄膜形光学的導波管をつくるには、前記の方法で精製したポリマーを押出機で溶融して、フラットフィルムダイから押出す。表面の反射層は屈折率がコア物質の屈折率よりも小さい第2のポリマーの同時押出または該溶液からのコーティングによって適用することができる。

下記実施例によってこの発明を説明する。

## 実施例

### 実施例 1

攪拌機を備えた清浄で乾燥した75 dm<sup>3</sup>の重合反応器に窒素に続いてエチレ

ンをフラッシュして、ノルボルネン溶融物 (Nb) 22,000 g およびトルエン6リットルを充填した。次に反応器を攪拌しながら70℃の温度に加熱して、3.4バールのエチレンを導入した。次に反応器に、500cm<sup>3</sup>のメチルアルミニウムオキシサンのトルエン溶液 (凝固点降下法により分子量が1300 g/モルのメチルアルミノオキサン10.1重量%)を計り込み、混合物を70℃15分間攪拌し、その間エチレンを補給してその圧力を3.4バールに保った。平行して、(ジフェニルカルビル-シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド350mgをメチルアルミノオキシサンのトルエン溶液 (濃度および品質は前記参照) 500cm<sup>3</sup>に溶解し、15分間放置して予備活性化させた。次に錯体溶液 (触媒溶液) を反応器に計り込んだ。分子量を調節するために、最初に水素0.7リットルを導入した。重合中、水素78.0ml/時を絶えず計り込んだ。混合物は、次に攪拌 (毎分750回転) しながら70℃で1.5時間重合させ、その間エチレンを補給してその圧力を3.4バールに保った。

50リットルの水素化ディーゼル油留分 (Exsol、沸点範囲100-120℃、Exxon社) 中に、500gのけいそう土 (Celite 545、ハンブルク、LuV社) もしくはセルロース濾過助剤 (Diacel、ハンブルク、LuV)、200mlの水、0.5gの過氧化物分解剤 (Hostanox 3、Hoechst) および0.5gの酸化防止剤 (Hostanox 03、Hoechst) を含有する150リットルの攪拌機付き反応器内に、前記反応混合物を放出した。混合物を60℃3.0分間攪拌した。

Exsol 10リットル中にCelite 500g (もしくはセルロース500g) を懸濁させた濾過ケーキを120リットル加圧フィルターの濾布上に堆積させた。濾液は最初15分間フィルターに戻すようにして、ポリマー溶液を加圧フィルターを通して濾過した。溶液には最高2.8バールの窒素圧を加えた。

次に、濾液を鋼製ハウジングに取りつけた7個のフィルターカートリッジ

(Fluid Dynamics, Dynalloy XS 64、5μm、0.1m<sup>2</sup>/カートリッジ) を通して濾過した。かくはん機 (Ultraturax) を用い、ポリマー溶液を500リットルのアセトン中で攪拌して、沈澱させた。この間に、開放ベース弁のついた680リットルの攪拌加圧フィルターにアセトン懸濁液を循環させた。ベース弁を

閉じて、200 lのアセトンで生成物を3回洗った。最後の洗浄物に安定剤 (Irganox 1010 Ciba社) 50 gを添加した。最終濾過後、生成物を窒素気流中において、100℃で予備乾燥し、さらに乾燥キャビネット内で0.2バールで24時間乾燥した。4160 gの生成物が得られた。生成物を測定すると粘度指数 (VI) が  $62 \text{ cm}^3/\text{g}$  (DIN 53728) およびガラス転移点 (Tg) が 181℃であった。生成物の熔融粘度は400 Pa Sであった。

実施例2 (実施例1の比較例、EP 407 870)

攪拌機を備えた清浄で乾燥した  $75 \text{ dm}^3$  重合反応器に窒素に続いてエチレンをフラッシュした後、ノルボルネン融成物 (Nb) 22,000 g およびトルエン6リットルを充填した。次に反応器を攪拌しながら70℃の温度に加熱して、3.4バールのエチレンを導入した。次に、反応器に、メチルアルミノオキシサンのトルエン溶液 (凝固点降下法により分子量が  $1300 \text{ g}/\text{mol}$  のメチルアルミノオキサン10.1重量%)  $500 \text{ cm}^3$  を計り込み、混合物を70℃15分間攪拌し、その間エチレンを補給してその圧力を3.4バールに保った。平行して、ジフェニルカルビル (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド350 mgをメチルアルミノオキシサンのトルエン溶液 (濃度および品質は前記参照)  $500 \text{ cm}^3$  に溶解し、15分間放置して予備活性化させた。次に錯体溶液 (触媒溶液) を反応器に計り込んだ。分子量を調節するために、最初に水素0.7リットルを導入した。重合中、 $780 \text{ ml}/\text{時}$  の水素を絶えず計り込んだ。次に混合物を攪拌 (毎分750回転) しながら70℃で1.5時間重合させ、その間エチレンを補給してその圧力を3.4バールに保った。

次に反応器の内容物を、迅速に、Exsol 101中に  $200 \text{ cm}^3$  のイソプロパノールを含む150 lの攪拌機付き容器内に注出させ、混合物をアセトン500 l中で沈澱させ、10分間攪拌した後、懸濁ポリマー固形物を濾別した。次

に、濾別したポリマーを、3規定塩酸2部およびエタノール1部の混合物200 lに加え、この懸濁液を2時間攪拌した。次にポリマーを再濾過し、中性になるまで水洗して、80℃および0.2バールで15時間乾燥した。4320 gの生成物が得られた。生成物を測定すると、粘度指数VIが  $60 \text{ cm}^3$  (DIN 537

28) およびガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $182^\circ\text{C}$  であった。DSCにおいて融成物の吸熱は認められなかった。

#### 実施例3 (実施例1の比較例、EP 407 870)

この方法は実施例1に類似していた。しかし、使用した触媒は1200mgのラセミージメチルシリルビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドであった。3.2バールのエチレン圧力下で、実施例1に比した調製法を用い、150分の反応時間後に、5070gのポリマーが得られ、それを測定するとVIが  $61\text{ cm}^3/\text{g}$  (DIN 53728) および  $T_g$  が  $179^\circ\text{C}$  であった。

表 1

	COC (実施例1)	COC (実施例3)
熔融粘度 (Pa S)	400	2000

(ゼロせん断粘度、すなわちせん断速度  $0.1\text{ S}^{-1}$  における概略粘度として測定、細管粘度計により  $T = T_g + 120^\circ\text{C}$  において測定)

#### 実施例4

実施例1で得たポリマーをバレル温度が  $210$  ないし  $260^\circ\text{C}$  のラム押出機で熔融し、  $610\text{ cm}^3/\text{時}$  の流量で、内径2mmのダイから押出す。 $265^\circ\text{C}$  および荷重11kgにおけるメルトフローインデックスが  $32\text{ g}/10\text{ 分}$  であるテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロペンのターポリマーをラム押出機で熔融して、  $39\text{ cm}^3/\text{時}$  の流量でコアダイの周りに同心円状に配設された環状スリットに搬送する。生成したコア/クラッドファイバーを紡糸浴で冷却して  $30\text{ m}/\text{分}$  の速度で巻取る。機械的性質を向上させるために、ファイバーをさらに熱風炉内  $190^\circ\text{C}$  で、1:2.5の比に延伸させ

た後巻き取る。コア直径が  $970\text{ }\mu\text{m}$  でクラッド直径が1mmのコア/クラッドファイバーが得られる。

引裂強さ                       $4.5\text{ cN}/\text{テックス}$  (DIN)

破断点伸び	27% (DIN)
光学的損失	1.2 dB/m (650nmにおいて)

#### 実施例5

実施例2で得たポリマーを、バレル温度が210ないし260℃のラム押出機で熔融して、610cm<sup>3</sup>/時の流量で内径2mmのダイから押出す。265℃および荷重11kgにおけるメルトフローインデックスが32g/10分であるテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロペンのターポリマーをラム押出機で熔融し、コアダイの周りに同心円状に配設された環状スリットに、同様に39cm<sup>3</sup>/時の流量で搬送する。得られるコア/クラッドファイバーを紡糸浴で冷却して、5.5m/分の速度で巻き取る。機械的性質を向上させるために、ファイバーをさらに190℃の熱風炉内で1:2.5の比に延伸した後巻き取る。コア直径が970μmでクラッド直径が1mmのコア/クラッドファイバーが得られる。

引裂強さ	5.2 cN/テックス (DIN)
破断点伸び	28% (DIN)
光学的損失	12.2 dB/m (650nmにおいて)

#### 実施例6

実施例3と同じように重合溶液を調製したが、該溶液は実施例2と同じように加工した。すなわちポリマー溶液を濾過しなかった。

DSCは、ガラス転移点に加えて、部分結晶性エチレン富有ポリマーに起因する1J/gの融成物エンタルピーとともに、127℃における融成物の吸熱を示した。この値は乾燥して精製した生成物中の0.5ないし1重量%のポリエチレン含量に相当する。厚さ1mmに加圧したシートは不透明であった(加圧条件: 240℃、10分、圧力50バール)。

【手続補正書】特許法第184条の8

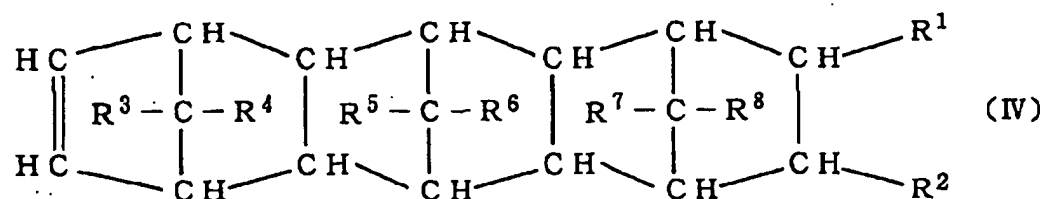
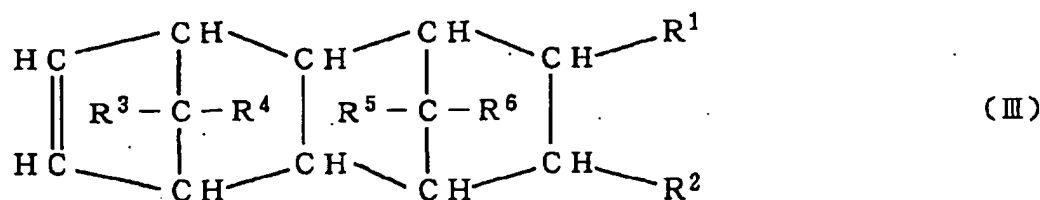
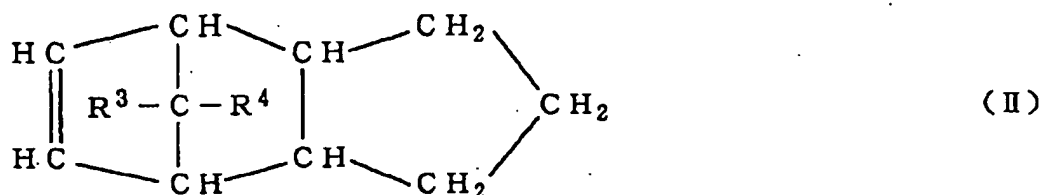
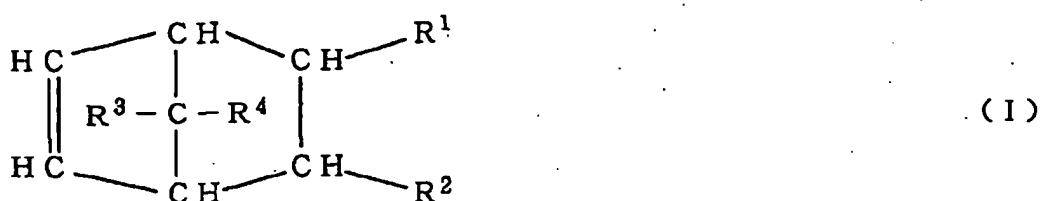
【提出日】1995年1月26日

【補正内容】

補正箇所：請求の範囲を以下の通り補正する。

請求の範囲

1. モノマー総量に対して、0.1ないし99.9重量%の式I、II、IIIまたはIV



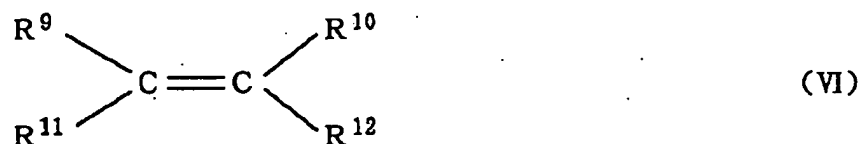
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は同一かまたは異なり、水素原子または $C_1$ - $C_8$ アルキル基もしくはアリール基であり、なお別の式中の同一基は異なる意味を有することができる) の少なくとも1種

のモノマー、

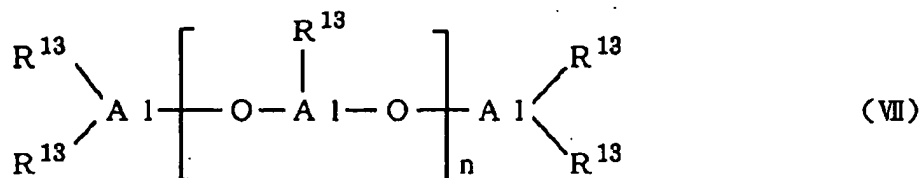
モノマー総量に対して、0ないし99.9重量%の式V



(式中、 $n$ は2から10までの数である)のシクロオレフィン、およびモノマー総量に対して、0.1ないし99.9重量%の式VI



(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  は同一かまたは異なり、水素原子または $\text{C}_1$ — $\text{C}_8$ アルキル基である)の少なくとも1種の非環式1-オレフィンを、溶液中、懸濁液中、液状シクロオレフィンモノマーまたはシクロオレフィンモノマー混合物中、または気相中において、 $-78$ ないし $150^\circ\text{C}$ の温度、 $0.5$ ないし $64$ バールの圧力で、遷移金属成分としてメタロセン、ならびに線状タイプの場合には式VII

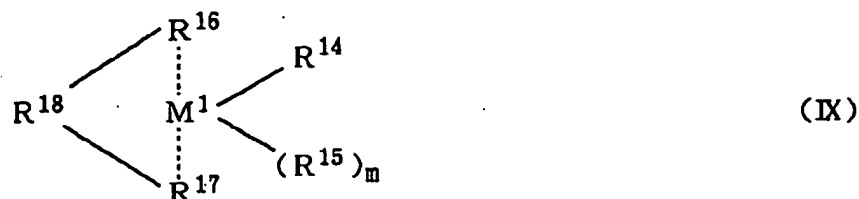


および/または環状タイプの場合には、式VIII



[式VIIおよびVIII中、 $\text{R}^{13}$  は $\text{C}_1$ — $\text{C}_8$ アルキル基またはフェニルまたはベンジルであり、 $n$ は2から50までの整数である]のアルミノオキサンを含む触媒の存在下で共重合させることにより低溶融粘度のシクロオレフィンコポリマー (C

OC) を調製する方法であって、重合を触媒の遷移金属成分が式IX

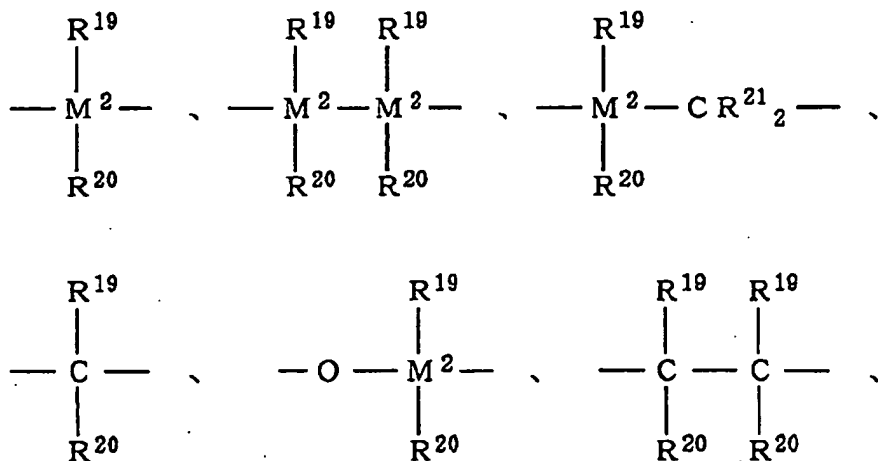


(式中、

$\text{M}^1$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、

$\text{R}^{14}$  および  $\text{R}^{15}$  は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルコキシ基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  アリール基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  アリールオキシ基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$  アルケニル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  アリールアルキル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  アルキルアリール基または  $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$  アリールアルケニル基であり、かつ  $m$  は中心原子  $\text{M}^1$  の原子価によって 1 または 2 であることができ、

$\text{R}^{18}$  は



$=\text{B R}^{19}$ 、 $=\text{A I R}^{19}$ 、 $-\text{G e}-$ 、 $-\text{S n}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{S O}$ 、 $=\text{S O}_2$ 、 $=\text{N R}^{19}$ 、 $=\text{C O}$ 、 $=\text{P R}^{19}$ 、または  $=\text{P (O) R}^{19}$  であり、式中、 $\text{R}^{19}$ 、

$\text{R}^{20}$  および  $\text{R}^{21}$  は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  フルオロアルキル基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  フルオロアリール基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  リール基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルコキシ基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$  アルケニル基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  アリールアルキル基、 $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$  アリールアルケニル基もしくは  $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  アルキ



ルアリール基または $R^{19}$  および $R^{20}$  もしくは $R^{19}$  および $R^{21}$  は、それぞれそれら  
を結びつける原子とともに環を形成し、

$M^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズであり、

$R^{18}$  および $R^{17}$  はそれぞれ異なり、中心原子 $M^1$  とサンドウィッチ構造を形成す  
ることができる単環式または多環式炭化水素基である)

の少なくとも1種の化合物である触媒の存在下で行い、さらに、式IXのメタロセ  
ンが配位子 $R^{16}$  および $R^{17}$  ならびにそれらをつくる中心原子 $M^1$  に関してC  
s対称を有し、共重合が完了したら、コポリマーを、物質の光学的減衰が0.1  
ないし5 dB/mとなる処理にかけるとを特徴とする方法。

2. 使用する触媒が式XI (式中、 $R^{16}$  はフルオレニルおよび $R^{17}$  はシクロペン  
タジエニルである) のメタロセンであることを特徴とする請求項1の方法。

3. 使用するメタロセンがジフェニルメチレン (9-フルオレニル) シクロペ  
ンタジエニルジルコニウムジクロリド、好ましくはイソプロピレン (9-フルオ  
レニル) シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドであることを特徴とする  
請求項3の方法。

4. 使用する1-オレフィンがエチレンであることを特徴とする請求項1の方  
法。

5. 使用する1-オレフィンがエチレンであり、使用する多環式オレフィンが  
ノルボルネンであることを特徴とする請求項1の方法。

6. 精製プロセスの第1工程で、反応混合物を濾過助剤と反応混合物中の有機  
金属化合物を沈澱させる物質とで懸濁させ、第2工程で、ヘテロ成分を濾別し、  
さらに第3工程で、沈澱剤を使ってCOC濾液から精製COCを沈澱させ

るかまたはCOC濾液中の溶媒を蒸発除去することを特徴とする請求項2の方法

。

7. 請求項2の方法で調製したシクロオレフィンコポリマー (COC) 。

8. ガラス転移温度が100℃を上回ることを特徴とする請求項7のシクロオ  
レフィンコポリマー。

9. 請求項7のCOCを用いて、薄膜形および円筒形の光学的導波管をつくる

方法。

10. 光透過コアまたは光透過層および光透過媒質の屈折率よりも屈折率が小さい透明ポリマーのクラッド層を含む光学的導波管において、光透過コアもしくは光透過層および／またはクラッド層が請求項8のCOCを含むことを特徴とする光学的導波管。

11. クラッド層が、1.34ないし1.47の屈折率（589nmにおける）を有する熱可塑性ポリマーを含むことを特徴とする請求項10の光学的導波管。

12. クラッド層が、4-メチルペンテンおよび他のオレフィンのポリマーまたはコポリマー、他のコモノマー、たとえばヘキサフルオロプロペンおよび／またはテトラフルオロエチレンを添加するかまたは無添加のエチレンとフッ化ビニリデンとのコポリマー、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンおよびフッ化ビニリデン（必要があればエチレンも添加する）コポリマー、メチルメタクリレートと、たとえばテトラフルオロ-n-プロピルメタクリレートのようなフッ素化または部分フッ素化アルコールのメタクリレートとのコポリマーを含むことを特徴とする請求項10の光学的導波管。

13. ポリマー総重量に対して、0.1重量%未満の部分結晶性エチレンポリマーを重合中に生成することを特徴とする請求項1で調製したシクロオレフィンコポリマー。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No <b>PCT/EP 94/00263</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 5 C08F232/08 G02B1/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08F		
Documentation searched, other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 503 422 (HOECHST) 16 September 1992 see claim 1	1-8
X	EP,A,0 485 893 (HOECHST) 20 May 1992 cited in the application see claim 1	1-8
X	EP,A,0 407 870 (HOECHST) 16 January 1991 cited in the application see claim 1	1-8
A	DE,A,41 04 392 (HOECHST) 20 August 1992	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>22 April 1994</b>		Date of mailing of the international search report <b>04.05.94</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5118 Patentamt 2 NL - 2280 HS Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax (+31-70) 340-2016		Authorized officer <b>Cauvenberg, C</b>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0503422	16-09-92	AU-A- 1146592 JP-A- 5017526	10-09-92 26-01-93
EP-A-0485893	20-05-92	AU-B- 641291 AU-A- 8777791 CA-A- 2055397 JP-A- 4268312	16-09-93 21-05-92 15-05-92 24-09-92
EP-A-0407870	16-01-91	DE-A- 3922546 AU-B- 622337 AU-A- 5872290 CA-A- 2020640 JP-A- 3045612 US-A- 5087677	17-01-91 02-04-92 10-01-91 09-01-91 27-02-91 11-02-92
DE-A-4104392	20-08-92	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
G 0 2 B 6/00	3 9 1	7036-2 K	

(72) 発明者 オサン, フランク  
 ドイツ連邦共和国デー—65779 ケルクハ  
 イム, ハッテルスハイマー・シュトラッセ  
 27—29

## 【要約の続き】

アルコキシ基、 $C_2-C_{10}$  アルケニル基、 $C_1-C_{10}$  アリールアルキル基、 $C_1-C_{10}$  アリールアルケニル基もしくは $C_1-C_{10}$  アルキルアリール基を表わすか、または $R^{19}$  および $R^{20}$  もしくは $R^{19}$  および $R^{21}$  はそれらを結びつける原子と環を形成し、 $M^2$  はケイ素、ゲルマニウムまたはスズであり、 $R^{18}$  および $R^{17}$  はそれぞれ異なり、中心原子 $M^1$  とサンドウィッチ構造を形成することができる単環式または多環式炭化水素基を表わす。式 (IX) のメタロセンは配位子 $R^{18}$  および $R^{17}$  ならびにそれらを結びつける中心原子 $M_1$  に関して C s 対称を示す。